

⑯

Int. Cl. 2:

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**C 07 D 403/04**  
A 01 N 9/22

DEUTSCHES



PATENTAMT

**DE 28 02 488 A 1**

⑯

## Offenlegungsschrift **28 02 488**

⑯

Aktenzeichen:

P 28 02 488.6

⑯

Anmeldetag:

20. 1. 78

⑯

Offenlegungstag:

26. 7. 79

⑯

Unionspriorität:

⑯ ⑯ ⑯

—

⑯

Bezeichnung:

3-Azolyl-benzotriazine und -benzotriazin-1-oxide, Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten

—

⑯

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑯

Erfinder:

Sasse, Klaus, Dr., 5060 Bergisch Gladbach; Gauß, Walter, Dr., 5000 Köln; Frohberger, Paul-Ernst, Dr., 5090 Leverkusen; Kraus, Peter, Dipl.-Landw. Dr., 5000 Köln; Paul, Volker, Dipl.-Ing.agr. Dr., 5650 Solingen

**DE 28 02 488 A 1**

**BEST AVAILABLE COPY**

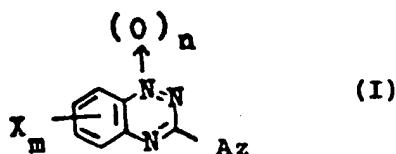
• 7.79 909 830/197

23/90

46

Patentansprüche:

1) 3-Azolyl-benzo-1,2,4-triazine und -benzo-1,2,4-triazin-1-oxide der allgemeinen Formel

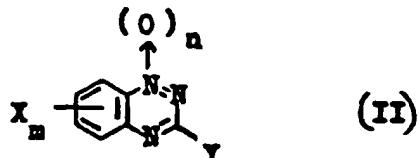


in welcher

- X für Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Alkylmercapto- oder Alkylsulfonyl-Gruppen mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen, oder für eine Nitro- oder Trifluormethyl-Gruppe steht,
- m für ganze Zahlen von 0 bis 4 steht,
- n für die Zahlen 0 oder 1 steht und
- Az für einen über Stickstoff gebundenen fünfgliedrigen heteroaromatischen Ring mit 2 oder 3 Stickstoffatomen steht, der gegebenenfalls substituiert sein kann.

2) Verfahren zur Herstellung von 3-Azolyl-benzo-1,2,4-triazinen oder -benzo-1,2,4-triazin-1-oxiden, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) 3-substituierte Benzo-1,2,4-triazin(-1-oxid)e der Formel



in welcher

X, m und n die oben genannte Bedeutung besitzen und  
Y für Halogen, eine Hydroxy- oder Sulfogruppe steht,

mit einer gegebenenfalls substituierten fünfgliedrigen  
heteroaromatischen Ringverbindung der allgemeinen Formel

H - Az (III)

in welcher

Az die weiter oben angegebene Bedeutung besitzt und  
das angegebene H-Atom mit einem N-Atom des fünf-  
gliedrigen heterocyclischen Ringsystems verknüpft  
ist,

umsetzt, und gegebenenfalls die dabei erhaltenen Reaktions-  
produkte der nachfolgenden Reduktion in 1-Stellung unter-  
wirft, oder

b) im Falle der Herstellung von Pyrazolyl-Verbindungen  
3-Hydrazino-benzo-1,2,4-triazin(-1-oxid)e der Formel



in welcher

X, m und n die oben angegebene Bedeutung besitzen,

mit 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen bzw.  $\beta$ -Oxocarbonsäure-Derivaten oder solchen Verbindungen umsetzt, die während des Reaktionsverlaufs 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen bzw.  $\beta$ -Oxocarbonsäuren freizusetzen vermögen, und die Reaktionsprodukte gegebenenfalls der nachfolgenden Reduktion in 1-Stellung unterwirft.

- 3) Fungizide und bakterizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Azolyl-benzo-1,2,4-triazin oder -benzo-1,2,4-triazin-1-oxid gemäß Anspruch 1.
- 4) Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen und Bakterien, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Azolyl-benzo-1,2,4-triazine oder -benzo-1,2,4-triazin-1-oxide gemäß Anspruch 1 auf Pilze oder Bakterien oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 5) Verwendung von 3-Azolyl-benzo-1,2,4-triazinen oder -benzo-1,2,4-triazin-1-oxiden gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen und Bakterien.
- 6) Verfahren zur Herstellung von fungiziden und bakteriziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Azolyl-benzo-1,2,4-triazine oder -benzo-1,2,4-triazin-1-oxide gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Slr/Th

Ib 19. Jan. 1978

3-Azolyl-benzotriazine und -benzotriazin-1-oxide,  
Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Ver-  
wendung zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 3-Azolyl-benzotriazine und -benzotriazin-1-oxide, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung als Fungizide und Bakterizide.

Es ist bereits bekanntgeworden, daß Benzo-1,2,4-triazin-1-oxide mit Halogen-, Amino-, Hydrazino-, Alkoxy- und Alkylmercapto-substituenten in 3-Stellung fungizide, herbizide und akarizide Eigenschaften aufweisen (vgl. DL-PS 83 869). Fungizide Eigenschaften wurden jedoch (in vitro) nur bei Verbindungen mit Chlorsubstituenten in 3-Stellung aufgefunden. Praktische Bedeutung haben diese Stoffe nicht erlangt. Weiterhin ist bekannt (vgl. DT-OS 25 38 179), daß 3-Alkoxy-benzo-1,2,4-triazine mit zusätzlichen Substituenten in 7-Stellung fungizid und bak-

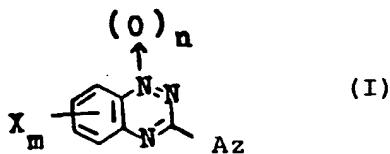
Le A 18 611

ORIGINAL INSPECTED

909830/0197

terizid wirken. Deren Wirkungsspektrum ist jedoch relativ begrenzt. Der Schwerpunkt ihrer Wirkung liegt bei *Helminthosporium*-Arten und Rosterkrankungen. Die bakterizide Wirkung gegen *Xanthomonas*-Arten ist für einen praktischen Einsatz nicht ausreichend.

Es wurden nun als neue Verbindungen die 3-Azolyl-benzo-1,2,4-triazine und -benzo-1,2,4-triazin-1-oxide der allgemeinen Formel



in welcher

X für Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Alkylmercapto- oder Alkylsulfonyl-Gruppen mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen, oder für eine Nitro- oder Trifluormethyl-Gruppe steht,

m für ganze Zahlen von 0 bis 4 steht,

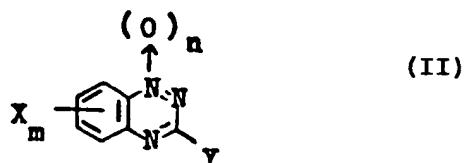
n für die Zahlen 0 oder 1 steht und

Az für einen über Stickstoff gebundenen fünfgliedrigen heteroaromatischen Ring mit 2 oder 3 Stickstoffatomen steht, der gegebenenfalls substituiert sein kann,

gefunden. Sie weisen starke fungizide und bakterizide Eigenschaften auf.

Es wurde weiterhin gefunden, daß man die 3-Azolyl-benzo-1,2,4-triazine bzw. -benzo-1,2,4-triazin-1-oxide der Formel I erhält, wenn man

a) 3-substituierte Benzo-1,2,4-triazin(-1-oxid)e der Formel



in welcher

X, m und n die oben genannte Bedeutung besitzen und Y für Halogen, eine Hydroxy- oder Sulfogruppe steht mit einer gegebenenfalls substituierten fünfgliedrigen heteroaromatischen Ringverbindung (einem Azol) der allgemeinen Formel

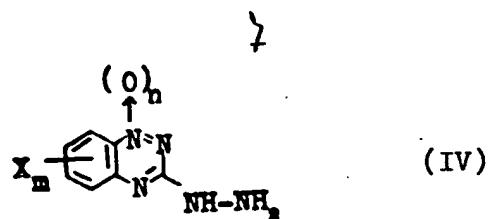


in welcher

Az die weiter oben angegebene Bedeutung besitzt und das angegebene H-Atom mit einem N-Atom des fünfgliedrigen heterocyclischen Ringsystems verknüpft ist,

umsetzt, und gegebenenfalls die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte der nachfolgenden Reduktion in 1-Stellung unterwirft, oder

b) im Falle der Herstellung von Pyrazolyl-Verbindungen (Az steht in Formel I dann für einen gegebenenfalls substituierten Pyrazolyl-Rest) 3-Hydrazino-benzo-1,2,4-triazin(-1-oxid)e der Formel



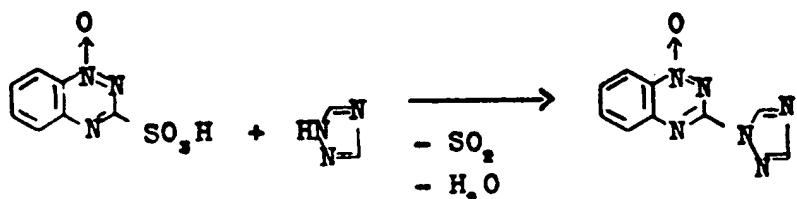
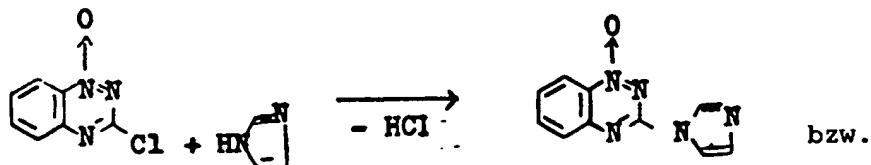
in welcher

X, m und n die oben angegebene Bedeutung besitzen,  
 mit 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen bzw.  $\beta$ -Oxocarbonsäure-Derivaten  
 oder solchen Verbindungen umsetzt, die während des Reaktions-  
 verlaufs 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen bzw.  $\beta$ -Oxocarbonsäuren  
 freizusetzen vermögen, und die Reaktionsprodukte gegebenen-  
 falls der nachfolgenden Reduktion in 1-Stellung unterwirft.

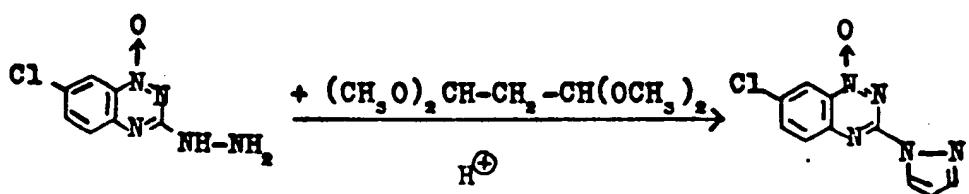
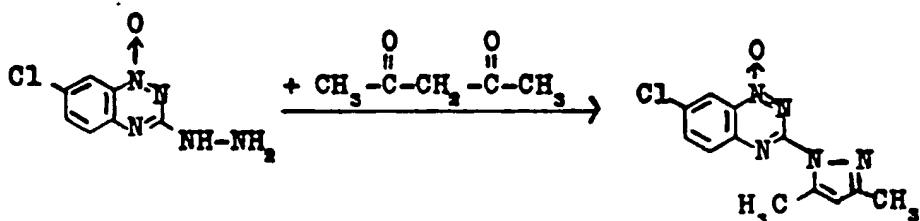
Gegenüber den oben genannten nur in weiterem Sinne verwandten Stoffen besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen ein deutlich breiteres fungizides und bakterizides Wirkungsspektrum gegen pflanzenpathogene Krankheitserreger. Besonders hervorzuheben sind ihre hervorragenden bakteriziden Eigenschaften, z.B. gegenüber Xanthomonas-Arten, zu deren Bekämpfung voll befriedigende Mittel bisher nicht zur Verfügung standen. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe stellen somit eine wertvolle Bereicherung der Technik dar.

Verwendet man entsprechend der Verfahrensvariante a) 3-Chlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxid und Imidazol bzw. Benzo-1,2,4-triazin-1-oxid-3-sulfonsäure und 1,2,4-Triazol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch die folgenden Reaktionsgleichungen wiedergegeben werden:

8

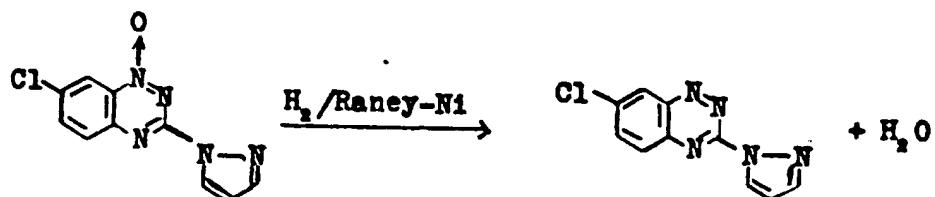


Verwendet man entsprechend der Verfahrensvariante b)  
 7-Chlor-3-hydrazino-benzotriazin-1-oxid und Acetylacetone  
 bzw. 1,1,3,3-Tetramethoxy-propan als Reaktionspartner,  
 so nimmt die Reaktion folgenden Verlauf:

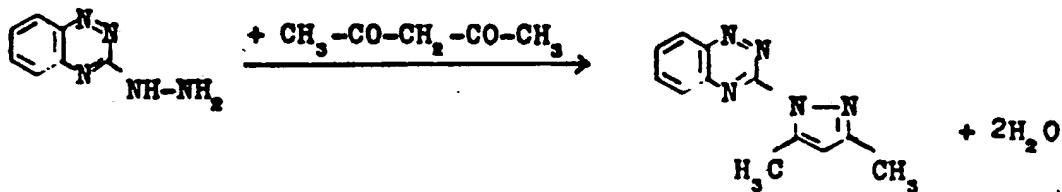


9

Führt man im Anschluß an die Verfahren a) oder b) noch eine Reduktion der N-Oxide durch, so kann eine solche Reaktion wie folgt dargestellt werden, wobei als Beispiel die Reaktion von 7-Chlor-3-pyrazolyl-benzo-1,2,4-triazin-1-oxid mit katalytisch erregtem Wasserstoff skizziert sei:



Man kann zu den (in 1-Stellung) sauerstoff-freien 3-Pyrazolyl-(1)-benzotriazinen nach Verfahrensvariante b) aber auch dadurch gelangen, daß man anstelle der 3-Hydrazino-benzotriazin-1-oxide die 3-Hydrazino-benzotriazine (in Formel IV steht n für die Zahl 0) mit 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen bzw. deren Derivaten umsetzt. Mit 3-Hydrazino-benzotriazin und Acetylacetone als Reaktionspartnern nimmt die Reaktion z.B. folgenden Verlauf:



2802488

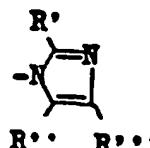
10

Die für die erfindungsgemäße Reaktion nach Verfahren a) als Vorprodukte benötigten in 3-Stellung substituierten Benzo-1,2,4-triazine bzw. Benzo-1,2,4-triazin-1-oxide sind durch die allgemeine Formel II definiert. In dieser Formel steht X vorzugsweise für Chlor oder Brom, ferner vorzugsweise für Methyl oder Trifluormethyl, für Methoxy oder Methylmercapto, und endlich vorzugsweise für die Nitro-Gruppe. Der Index m steht vorzugsweise für eine ganze Zahl von 0 bis 3 und der Index n hat vorzugsweise die bei der Erfindungsdefinition genannten Bedeutungen. Der Rest Y steht vorzugsweise für Chlor, Brom, die Hydroxy- oder die Sulfo-Gruppe ( $\text{SO}_3\text{H}$ ). Die Verbindungen der Formel II sind prinzipiell bekannt. Man gewinnt sie beispielsweise durch Einwirkung von Phosphoroxyhalogeniden auf 3-Hydroxy-benzotriazin-1-oxide (siehe z.B. J.Chem.Soc. 1957, 3186; J.Org.Chem. 24, 813 (1959)). Soweit entsprechend im Benzolkern substituierte 3-Chlor-benzotriazin-1-oxide bisher noch nicht vorbeschrieben sind, können diese auf völlig analogem Wege dargestellt werden. Benzotriazin-1-oxid-3-sulfonsäuren können, wie ebenfalls grundsätzlich beschrieben, durch Oxidation von 3-Mercapto-benzotriazin-1-oxiden entsprechend den Literaturangaben hergestellt werden.

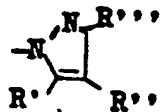
Die weiterhin als Reaktionspartner für das Verfahren a) benötigten Azole sind durch die allgemeine Formel III dargestellt. Bei diesen fünfgliedrigen heteroaromatischen Verbindungen mit 2 oder 3 Ringstickstoffatomen steht Az vorzugsweise für die folgenden Gruppen:

909830/0107

m



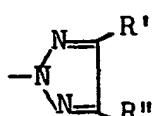
Imidazolyl-(1)



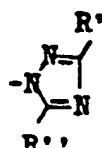
Pyrazolyl-(1)



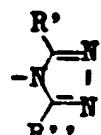
1,2,3-Triazolyl-(1)



1,2,3-Triazolyl-(2)



1,2,4-Triazolyl-(1)



1,2,4-Triazolyl-(4)

Die dargestellten Azolyl-Reste können substituiert sein:

R', R'', R''' stehen für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Alkylmercapto mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Halogen, Hydroxy, für Aryl- und Aralkyl-Reste, ferner für Amino-, Mono- oder Dialkylamino-Gruppen mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylgruppen, für Alkoxyalkoxy-, Acylamino-, Carboxyl-, Carbonsäureester- und gegebenenfalls N-substituierte Carbonamido-Gruppen und für die Cyano-Gruppe.

Vorzugsweise stehen die Reste R', R'' und R''' für Wasserstoff, Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, für Methylmercapto, für Chlor, Brom, ferner für Phenyl und Benzyl, für Amino, Methylamino und Dimethylamino, weiterhin vorzugsweise für Methoxy- und Äthoxycarbonyl, für die Acetylamino- und die Cyano-Gruppe. Als Beispiele für Verbindungen der Formel III sind zu nennen:

2802488

Pyrazol

3-Methyl-pyrazol  
4-Methyl-pyrazol  
3-Aethyl-pyrazol  
4-Aethyl-pyrazol  
4-Propyl-pyrazol  
4-Isopropyl-pyrazol  
4-Butyl-pyrazol  
4-Pentyl-pyrazol  
4-Phenyl-pyrazol  
4-Benzyl-pyrazol  
3,4-Dimethyl-pyrazol  
3,5-Dimethyl-pyrazol  
3,4-Diethyl-pyrazol  
3,5-Diethyl-pyrazol  
4-Chlor-pyrazol  
4-Brom-pyrazol  
3,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol  
3,5-Dimethyl-4-brom-pyrazol  
4-Methoxy-pyrazol  
4-Aethoxy-pyrazol  
4-Propoxy-pyrazol  
4-Isopropoxy-pyrazol  
4-Methoxyethoxy-pyrazol

Imidazol

2-Methyl-imidazol  
2-Butyl-imidazol  
2,4,5-Trimethyl-imidazol  
2-Methoxy-imidazol  
2-Methylmercapto-imidazol

13

4,5-Dichlor-imidazol  
 2-Acetamino-imidazol  
 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäuremethylester  
 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-dimethylamid  
 4,5-Dichlor-2-cyan-imidazol  
  
 1,2,3-Triazol  
 4,5-Dimethyl-1,2,3-triazol  
 4-Phenyl-1,2,3-triazol  
 4,5-Diphenyl-1,2,3-triazol  
 1,2,3-Triazol-4-carbonsäure-äthylester  
 1,2,3-Triazol-4,5-dicarbonsäure-diäthylester  
 1,2,4-Triazol  
 3-Methyl-1,2,4-triazol  
 3-Methylmercapto-1,2,4-triazol  
 3-Amino-1,2,4-triazol

Die für die erfindungsgemäße Reaktion nach Variante b)  
 als Vorprodukte benötigten 3-Hydrazino-benzo-1,2,4-triazine  
 bzw. 3-Hydrazino-benzo-1,2,4-triazin-1-oxide sind durch  
 die allgemeine Formel IV definiert. In dieser Formel haben  
 x, m und n die oben bei Besprechung der Formel II ange-  
 gebenen vorzugsweisen Bedeutungen.

Die durch die Formel IV wiedergegebenen 3-Hydrazino-benzo-  
 triazin-1-oxide sind grundsätzlich bekannt (siehe z.B.  
 J.Chem.Soc. 1957, 3186 und J.org.Chem. 24, 813 (1959)).  
 Soweit diese mit der gewünschten Substitution im Benzolkern  
 noch nicht vorbeschrieben sind, lassen sie sich nach be-  
 kannten Verfahren herstellen, z.B. durch Umsetzung der  
 3-Chlor-benzotriazin-1-oxide mit Hydrazin. Bekannt ist  
 weiterhin das in 1-Stellung nicht oxydierte 3-Hydrazino-

benzo-1,2,4-triazin (vgl. die beiden oben genannten Publikationen). Die noch nicht beschriebenen 3-Hydrazino-benzotriazine mit Substituenten im Benzolkern lassen sich völlig analog dadurch herstellen, indem man 3-Hydrazino-benzotriazin-1-oxide der Reduktion unterwirft. Die Reduktionsbedingungen sind im großen und ganzen die gleichen wie dies noch für die entsprechende Reduktion der 3-Azolyl-benzo-1,2,4-triazin-1-oxide (Formel I, n steht für 1) beschrieben wird. Besonders geeignet sind z.B. Hydrogensulfide als Reduktionsmittel.

Die weiterhin als Reaktionspartner für das Verfahren b) benötigten 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen bzw.  $\beta$ -Oxocarbon-säure-Derivate sind grundsätzlich bekannte Stoffe. Als solche kommen in Betracht:

Malon-dialdehyd (Propan-dion-1,3)  
 Chlormalondialdehyd  
 Brommalondialdehyd  
 2-Methyl-propan-dion-1,3  
 Butan-dion-1,3  
 Pentan-dion-1,3  
 Pentan-dion-2,4 (Acetylaceton)  
 Heptan-dion-3,5  
 3-Dimethylamino-acrolein  
 2-Methyl-3-dimethylamino-acrolein  
 2-Aethyl-3-dimethylamino-acrolein  
 2-Propyl-3-dimethylamino-acrolein

2802488

75

2-Methoxy-3-dimethylamino-acrolein  
2-Aethoxy-3-dimethylamino-acrolein  
2-Propoxy-3-dimethylamino-acrolein  
2-Isopropoxy-3-dimethylamino-acrolein  
1,1,3,3-Tetramethoxy-propan  
4,4-Dimethoxy-butanon-2 (Acetoacetaldehyd-dimethyl-acetal)  
Formylessigsäureäthylester  
Acetessigsäure-methylester  
Acetessigsäure-äthylester  
Diketen  
Cyanaceton  
Cyanacetophenon  
 $\alpha$ -Cyan-phenylacetaldehyd  
Aethoxymethylenecyanessigsäure-äthylester  
Aethoxymethylene malononitril

Arbeitet man gemäß Verfahrensvariante a), so wird man die Umsetzung in einem geeigneten Verdünnungsmittel durchführen. Als solche kommen inerte Lösungsmittel infrage, wie z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Äther (wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethyläther), Ester (Essigsäureäthylester), Ketone (Aceton, Methylisobutylketon), Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder auch deren Gemische mit Wasser.

Weiterhin werden bei Durchführung des Verfahrens a) als Hilfsstoffe Säurebindemittel benötigt, wenn solche Verbindungen der Formel II zur Verwendung gelangen, in denen Y für Halogen oder für die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe steht. Zur Bindung der bei der Umsetzung freiwerdenden Säure ist die Zugabe

der mindestens äquimolaren Menge einer Base zweckmäßig. Als solche können verwendet werden: Erdalkalioxide und -hydroxide, Alkali- und Erdalkalcarbonate und -acetate, tertiäre Amine oder heterocyclische Stickstoffbasen oder aber auch ein zweites Mol des als Reaktionskomponente eingesetzten Azols. Man kann jedoch auch so verfahren, daß man das als säurebindendes Mittel eingesetzte tertiäre Amin (z.B. Pyridin) im Überschuß und damit gleichzeitig als Lösungsmittel einsetzt. Weiterhin können unter Einsparung eines gesonderten säurebindenden Mittels auch Metallderivate der Azole, z.B. deren Alkaliverbindungen, Halogenmagnesium-Derivate oder aber auch ihre N-Trialkylsilyl-Derivate eingesetzt werden.

Im Falle des Einsatzes von solchen Verbindungen der Formel II, in denen Y eine OH-Gruppe bedeutet, ist eine wasserbindende Substanz als Kondensationsmittel erforderlich. Hierfür hat sich insbesondere Phosphoroxychlorid als brauchbar erwiesen, das in mindestens äquimolarer Menge aufgewendet werden muß, wobei inerte Lösungsmittel, z.B. aliphatische und aromatische (Chlor-)Kohlenwasserstoffe, als Verdünnungsmittel dienen können. Zweckmäßig ist aber der Einsatz von Phosphoroxychlorid im Überschuß, und zwar in solcher Menge, daß das Reaktionsgemisch in flüssiger Form rührbar bleibt.

Die Reaktionstemperaturen können beim Verfahren a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa 0 und etwa 130°C, vorzugsweise bei 15 bis 100°C.

Bei der Umsetzung gemäß Verfahren a) von Benzo-1,2,4-triazin-1-oxiden der Formel II (wobei n für die Zahl 1 steht) mit Azolen der Formel III fallen Reaktionsprodukte der Formel I an, die in 1-Stellung die N-Oxid-Gruppierung enthalten. Um diese gegebenenfalls in Verbindungen der Formel I mit nichtoxydierter 1-Stellung überzuführen, ist eine nachfolgende Reduktion erforderlich. Hierfür sind verschiedene Reduktionsmittel geeignet, z.B. naszierender Wasserstoff (aus Zink, Zinn oder Eisen und Säure) oder katalytisch erregter Wasserstoff mit z.B. Raney-Nickel als Katalysator oder schwefelhaltige Säuren niederer Wertigkeitsstufen bzw. deren Salze, z.B. Sulfide, Dithionite, Sulfite etc. Diese Reduktionsreaktionen führt man vorzugsweise in Alkoholen, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Dimethylformamid durch, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser. Die Reaktionstemperaturen betragen 0 bis 100°C, vorzugsweise 10 bis 70°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) setzt man die Verbindungen der Formel II und die Azole der Formel III vorzugsweise in äquimolaren Mengen ein. Unter- oder Überschreitungen um bis zu etwa 20 % können jedoch ohne wesentliche Veränderung der Ausbeute in Kauf genommen werden. Die Aufarbeitung kann zweckmäßigerweise so vorgenommen werden, daß man den Hauptteil abdestilliert, den Rückstand mit Wasser verdünnt, bei Anwesenheit von Basen stark verdünnte Salzsäure hinzfügt, das angefallene Produkt absaugt und trocknet. Zur Reinigung kann das Rohprodukt aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert werden.

18

Wie schon erwähnt, kann man zur Herstellung solcher erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel I, bei denen Az den Rest eines Pyrazols bedeutet, auch nach Verfahren b) arbeiten. Hierbei bringt man ein 3-Hydrazino-benzo-1,2,4-triazin oder -1,2,4-triazin-1-oxid der Formel IV mit einer 1,3-Dicarbonyl-Verbindung oder einem  $\beta$ -Oxocarbon-säure-Derivat zur Umsetzung; an Stelle der letzteren Verbindung können auch solche Stoffe Verwendung finden, die 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen bzw.  $\beta$ -Oxocarbonsäuren in Freiheit zu setzen vermögen.

Die Umsetzung gemäß Verfahren b) lässt sich in allen gängigen Verdünnungsmitteln durchführen, die nicht selbst mit Hydrazin- oder Carbonyl-Verbindungen in Reaktion treten. Als solche sind z.B. geeignet: aliphatische und aromatische (Halogen-)Kohlenwasserstoffe, Äther wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Alkohole, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und dergleichen, sowie auch Wasser oder Gemische aus den vorgenannten Lösungsmitteln mit Wasser.

Beim Verfahren b) sind oft Hilfsstoffe notwendig: Werden nämlich Acetale bzw. Ketale der 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen eingesetzt, so ist in der Regel der Zusatz von Carbonsäuren oder Mineralsäuren, z.B. Salz-, Schwefel- oder Essigsäure, erforderlich, um hieraus die Carbonylfunktionen in Freiheit zu setzen. Hierfür genügen oft katalytische Mengen dieser Mineralsäuren von z.B. 1 Mol-%, jedoch kann es in einzelnen Fällen auch zwackmäßig sein, diese in äquimolaren Mengen anzuwenden.

Die Reaktionstemperaturen können beim Verfahren b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 10 und 80°C.

Bei der Durchführung des Verfahrens b) setzt man die Hydrazino-Verbindungen der Formel IV und die 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen vorzugsweise im äquimolaren Verhältnis ein, jedoch ist es auch möglich und für die Abtrennung der Reaktionsprodukte unschädlich, wenn die 1,3-Dicarbonyl-Verbindung im Überschuß (z.B. bis zu einem weiteren Mol) angewendet wird. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gestaltet sich dadurch einfach, daß das Reaktionsprodukt meistens nach dem Abkühlen ausfällt und ohne weitere Operationen abgesaugt werden kann.

Als erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I seien im einzelnen genannt:

3-Pyrazolyl-(1)-benzotriazin-1-oxid  
 3-Pyrazolyl-(1)-benzotriazin  
 3-Imidazolyl-(1)-benzotriazin-1-oxid  
 3-Imidazolyl-(1)-benzotriazin  
 3-Triazolyl-(1)-benzotriazin-1-oxid  
 3-Triazolyl-(1)-benzotriazin  
 3-Pyrazolyl-(1)-6-chlor-benzotriazin  
 3-Imidazolyl-(1)-6-chlor-benzotriazin  
 3-Imidazolyl-(1)-6-chlor-benzotriazin-1-oxid

3-Pyrazolyl-(1)-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
3-Pyrazolyl-(1)-7-chlor-benzotriazin  
3-(3-Methyl-pyrazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(3,5-Dimethyl-pyrazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(3,4,5-Trimethyl-pyrazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
3-(4-Aethyl-pyrazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
3-(4-Chlor-pyrazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
3-(4-Methoxy-pyrazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
3-(4-Isopropoxy-pyrazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
3-(5-Amino-4-carbäthoxy-pyrazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
  
3-(5-Hydroxy-pyrazolyl-(1))-7-chlorbenzotriazin  
3-(3-Methyl-5-hydroxy-pyrazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
3-(3-Methyl-5-hydroxy-pyrazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-Imidazolyl-(1)-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
3-Imidazolyl-(1)-7-chlor-benzotriazin  
3-(2-Methyl-imidazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(2,4,5-Trimethyl-imidazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(2-Methoxy-imidazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(2-Methylmercapto-imidazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(4,5-Dichlor-imidazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(2-Acetamino-imidazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(4,5-Dichlor-2-cyan-imidazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(1,2,3-Triazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
3-(1,2,3-Triazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(1,2,3-Triazolyl-(2))-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
3-(1,2,3-Triazolyl-(2))-7-chlor-benzotriazin  
  
3-(1,2,4-Triazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin-1-oxid  
3-(1,2,4-Triazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(3-Methyl-1,2,4-triazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-(3-Methylmercapto-1,2,4-triazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin

3-(3-Amino-1,2,4-triazolyl-(1))-7-chlor-benzotriazin  
3-Pyrazolyl-(1)-5,7-dichlor-benzotriazin  
3-(3,5-Dimethyl-pyrazolyl-(1))-5,7-dichlor-benzotriazin-1-oxid  
3-(4-Aethyl-pyrazolyl-(1))-5,7-dichlor-benzotriazin  
3-(4-Chlor-pyrazolyl-(1))-5,7-dichlor-benzotriazin  
3-(4-Methoxy-pyrazolyl-(1))-5,7-dichlor-benzotriazin  
3-Imidazolyl-(1)-5,7-dichlor-benzotriazin-1-oxid  
3-Imidazolyl-(1)-5,7-dichlor-benzotriazin  
3-Triazolyl-(1)-5,7-dichlor-benzotriazin-1-oxid  
3-Triazolyl-(1)-5,7-dichlor-benzotriazin  
3-Pyrazolyl-(1)-6,7-dichlor-benzotriazin  
3-Imidazolyl-(1)-6,7-dichlor-benzotriazin  
3-Pyrazolyl -(1)-5,7,8-trichlor-benzotriazin  
3-Imidazolyl-(1)-5,7,8-trichlor-benzotriazin  
3-Pyrazolyl-(1)-7-brom-benzotriazin  
3-Imidazolyl-(1)-7-brom-benzotriazin  
3-Pyrazolyl-(1)-7-methyl-benzotriazin  
3-Imidazolyl-(1)-7-methyl-benzotriazin  
3-Pyrazolyl-(1)-7-butyl-benzotriazin  
3-Pyrazolyl-(1)-7-trifluormethyl-benzotriazin  
3-Imidazolyl-(1)-7-trifluormethyl-benzotriazin-1-oxid  
3-Imidazolyl-(1)-7-trifluormethyl-benzotriazin  
3-Pyrazolyl-(1)-7-methoxy-benzotriazin  
3-Pyrazolyl-(1)-7-butoxy-benzotriazin  
3-Imidazolyl-(1)-7-methylmercapto-benzotriazin  
3-Imidazolyl-(1)-7-butylmercapto-benzotriazin  
3-Imidazolyl-(1)-7-methylsulfonyl-benzotriazin  
3-Imidazolyl-(1)-7-nitro-benzotriazin-1-oxid  
3-Triazolyl-(1)-7-nitro-benzotriazin-1-oxid

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke fungizide und eine bakterizide Wirkung auf. Sie schädigen Kulturpflanzen in den zur Bekämpfung von Pilzen und Bakterien notwendigen Konzentrationen nicht. Aus diesem Grunde sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzen und Bakterien geeignet. Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von *Plasmodiophoromycetes*, *Oomycetes*, *Chytridiomycetes*, *Zygomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycetes*, *Deuteromycetes*.

Bakterizide Mittel werden im Pflanzenschutz eingesetzt zur Bekämpfung von Bakterien aus der Familie der *Pseudomonadaceae*, z.B. von *Pseudomonas solanacearum*, *Pseudomonas lachrymans*, *Pseudomonas syringae*, *Xanthomonas citri*, *Xanthomonas oryzae* und *Xanthomonas vesicatoria*, der Familie der *Enterobacteriaceae*, z.B. von *Erwinia amylovora*, bzw. der Familie der *Corynebacteriaceae*, ferner aus der Familie der *Rhizobiaceae*, z.B. von *Agrobacterium tumefaciens*.

Die Wirkstoffe können zur Behandlung oberirdischer Pflanzenteile, zur Saatgutbehandlung und zur Bodenbehandlung Verwendung finden.

Die Wirkstoffe weisen einen hohen Wirkungsgrad und eine große Wirkungsbreite auf. Sie sind einfach zu handhaben und können zur Bekämpfung unerwünschten Pilz- und Bakterienwachstums praktisch eingesetzt werden.

2802488

23

Ihre gute Pflanzenverträglichkeit erlaubt eine Anwendung gegen pilzliche Pflanzenkrankheiten durch Behandlung der stehenden Kulturpflanze oder einzelner Teile von ihr oder des Saatgutes oder auch des Kulturbodens. Die Wirkstoffe sind besonders wirksam gegen den Weizensteinbrand (*Tilletia caries*) und gegen die Streifenkrankheit der Gerste (*Helminthosporium gramineum* bzw. *Drechslera graminea*), ferner gegen den Apfelmehltau (*Podosphaera leucotricha*).

Die gute bakterizide Wirkung besteht insbesondere in einer hohen Aktivität gegen *Xanthomonas*-Arten.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Saatgutpuder, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä. sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Parafine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate: gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehle, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin-Sulfitablauern und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendete werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtblättern, Naßbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

Bei der Verwendung als Blattfungizide und Blattbakterizide können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im

2802488

26

allgemeinen zwischen 0,5 und 0,0005 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,001 %.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,01 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,5 bis 5 g, benötigt.

Zur Behandlung sind Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g je cbm Boden, vorzugsweise von 10 bis 200 g, erforderlich.

Die Verwendungsmöglichkeiten gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor:

Le A 18 611

- 23 -

909830/0197

2802488

21

Beispiel A:

Agarplattentest

Verwendeter Nährboden:

20 Gewichtsteile Agar-Agar  
200 Gewichtsteile Kartoffeldekokt  
5 Gewichtsteile Malz  
15 Gewichtsteile Dextrose  
5 Gewichtsteile Pepton  
2 Gewichtsteile Dinatriumhydrogenphosphat  
0,3 Gewichtsteile Dicalciumnitrat

Verhältnis von Lösungsmittelgemisch zum Nährboden:

2 Gewichtsteile Lösungsmittelgemisch  
100 Gewichtsteile Agarnährboden  
Zusammensetzung Lösungsmittelgemisch  
0,19 Gewichtsteile Dimethylformamid oder Aceton  
0,01 Gewichtsteile Emulgator Alkylarylpolyglykoläther  
1,80 Gewichtsteile Wasser  
2 Gewichtsteile Lösungsmittelgemisch

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration im Nährboden nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittelgemisches. Das Konzentrat wird im genannten Mengenverhältnis mit dem flüssigen, auf 42°C abgekühlten Nährboden gründlich vermischt und in Petrischalen mit einem Durchmesser von 9 cm gegossen.

2802488

28

Ferner werden Kontrollplatten ohne Präparatbeimischung aufgestellt.

Ist der Nährboden erkaltet und fest, werden die Platten mit den zu prüfenden Pilz- bzw. Bakterienarten beimpft und bei etwa 21°C inkubiert.

Zur Prüfung wurden die Pilzarten Sclerotinia sclerotiorum, Rhizoctonia solani, Pythium ultinum, Cochliobolus miyabeanus, Pyricularia oryzae, Helminthosporium gramineum, pellicularia sasakii und das Bakterium Xanthomonas oryzae herangezogen.

Die Auswertung erfolgt je nach der Wachstumsgeschwindigkeit der Organismen nach 4 bis 10 Tagen. Bei der Auswertung wird das radiale Wachstum auf den behandelten Nährboden mit dem Wachstum auf dem Kontrollnährboden verglichen. Die Bonitierung des Wachstums geschieht mit folgenden Kennzahlen:

- 1 kein Wachstum
- bis 3 sehr starke Hemmung des Wachstums
- bis 5 mittelstarke Hemmung des Wachstums
- bis 7 schwache Hemmung des Wachstums
- 9 Wachstum gleich der unbehandelten Kontrolle

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden bei den Herstellungsbeispielen angegebenen Verbindungen eine überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik:

Verbindungen Nr. 1, 27, 20, 9, 37, 38, 10, 16, 23, 22, 2, 24, 11, 17, 5.

Beispiel B:

29

## Bakterien-Test / Xanthomonas oryzae

Lösungsmittel	11,75	Gewichtsteile	Aceton
Dispergiermittel:	0,75	Gewichtsteile	Alkylaryl-glykoläther
Wasser:	987,50	Gewichtsteile	
andere Zusätze	-	Gewichtsteile	-

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und des Dispergiermittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man etwa 40 Tage alte Reispflanzen bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben bis zum Abtrocknen in einem Gewächshaus bei Temperaturen von 22 bis 24°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 %. Danach werden Nadeln in eine wässrige Bakteriensuspension von Xanthomonas oryzae getaucht und die Pflanzen durch Anstechen der Blätter inkuliert. Die Pflanzen stehen nach der Inkulation 24 Stunden bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und danach in einem Raum bei 26 bis 28°C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit. 10 Tage nach der Inkulation wird der Befall bei allen durch Stich verletzten, inkulierten Blättern von vorher mit Präparat behandelten Pflanzen in Werte-Zahlen von 1 bis 9 ausgewertet.

1 bedeutet 100 %ige Wirkung, 3 = gute Wirkung, 5 = mäßige Wirkung und 9 = keine Wirkung.

30

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden bei den Herstellungsbeispielen angegebenen Verbindungen eine überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik:

Verbindungen Nr. 12, 15, 1, 43, 36, 35.

Beispiel C:

Saatgutbeizmittel-Test / Weizensteinbrand  
(samenbürtige Mykose)

Zur Herstellung eines zweckmäßigen Trockenbeizmittels verstreicht man den Wirkstoff mit einem Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Talcum und Kieselgur zu einer feinpulverigen Mischung mit der gewünschten Wirkstoffkonzentration.

Man kontaminiert Weizensaatgut mit 5 g Chlamydosporen von *Tilletia caries* pro kg Saatgut. Zur Beizung schüttelt man das Saatgut mit dem Beizmittel in einer verschlossenen Glasflasche. Das Saatgut wird auf feuchtem Lehm unter einer Deckschicht aus einer Lage Mull und 2 cm mäßig feuchter Komposterde 10 Tage lang im Kühlschrank bei 10°C optimalen Keimungsbedingungen für die Sporen ausgesetzt.

Anschießend bestimmt man mikroskopisch die Keimung der Sporen auf den Weizenkörner, die jeweils mit rund 100 000 Sporen besetzt sind. Der Wirkstoff ist umso wirksamer, je weniger Sporen gekeimt sind.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden bei den Herstellungsbeispielen angegebenen Verbindungen eine überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik:

Verbindungen Nr. 1, 43, 36, 25, 26, 27, 20, 9, 37, 38, 10, 23, 21, 22, 2, 24, 11, 17, 6, 31, 18, 19.

2802488

Beispiel D:

32

Saatgutbeizmittel-Test / Streifenkrankheit der Gerste  
(samenbürtige Mykose)

Zur Herstellung eines zweckmäßigen Trockenbeizmittels verstreckt man den Wirkstoff mit einem Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Talkum und Kieselgur zu einer feinpulverigen Mischung mit der gewünschten Wirkstoffkonzentration.

Zur Beizung schüttelt man Gerstensaatgut, das durch Drechslera graminea (Synonym Helminthosporium gramineum) natürlich verseucht ist, mit dem Beizmittel in einer verschlossenen Glasflasche. Das Saatgut setzt man auf feuchten Filterscheiben in verschlossenen Petrischalen im Kühlschrank 10 Tage lang einer Temperatur von 4°C aus. Dabei wird die Keimung der Gerste und gegebenenfalls auch der Pilzsporen eingeleitet. Anschließend sät man die vorgekeimte Gerste mit 2 x 50 Korn 2 cm tief in Fruhstorfer Einheitserde und kultiviert sie im Gewächshaus bei Temperaturen um 18°C in Saatkästen, die täglich 16 Stunden dem Licht ausgesetzt werden. Innerhalb von 3 bis 4 Wochen bilden sich die typischen Symptome der Streifenkrankheit aus.

Nach dieser Zeit bestimmt man die Anzahl der kranken Pflanzen in Prozent der insgesamt aufgelaufenen Pflanzen. Der Wirkstoff ist umso wirksamer, je weniger Pflanzen erkrankt sind.

Le A 18 611

- 29 -

909830/0197

33

2802488

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden bei den Herstellungsbeispielen angegebenen Verbindungen eine überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik:

Verbindungen Nr. 1, 26, 5, 10, 16, 23, 2.

Le A 18 611

- 30 -

909830/0197

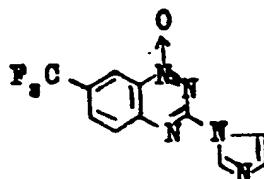
2802488

34

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:

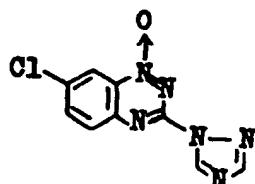
(Verfahren a))



Zur Lösung von 25 g (0,1 Mol) 3-Chlor-7-trifluormethylbenzo-1,2,4-triazin-1-oxid in 100 ml Dioxan tropft man bei Raumtemperatur eine Mischung aus 7 g (0,103 Mol) Imidazol, 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin und 50 ml Dioxan. Das Reaktionsgemisch wird allmählich zum Sieden erhitzt und 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit dem dreifachen Volumen Wasser, saugt das Reaktionsprodukt ab und trocknet es. Man erhält 17 g 3-Imidazolyl-(1)-7-trifluormethylbenzo-1,2,4-triazin-1-oxid vom Fp. 128°C (aus Waschbenzin ungelöst), das sind 60,5 % der Theorie.

Beispiel 2:

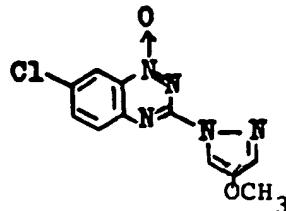
(Verfahren a))



In die Lösung von 6,9 g (0,1 Mol) Triazol in 50 ml Pyridin werden bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise 21,6 g (0,1 Mol) 3,7-Dichlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxid einge- tragen. Das Gemisch wird 1 Stunde bei Raumtemperatur ge- rührt und dann 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Pyridin

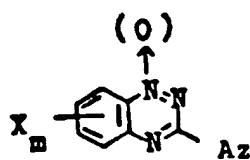
wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure verrührt, abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 18 g 3-(1,2,4-Triazol-1-yl)-7-chlor-benzo-1,2,4-triazin-1-oxid vom Fp. 204 - 205°C (aus Butanol ungelöst), das sind 72,6 % der Theorie.

Beispiel 3:  
(Verfahren a))



In die Lösung von 12,6 g (0,13 Mol) 4-Methoxy-pyrazol in 100 ml absol. Dimethylformamid trägt man bei Raumtemperatur 3,45 g (0,115 Mol) Natriumhydrid (80%ig) ein und erwärmt kurz auf 60°C nach. Die auf Raumtemperatur gekühlte Mischung wird portionsweise mit 21,6 g (0,1 Mol) 3,7-Dichlor-benzo-1,2,4-triazin-1-oxid versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch während 3 Stunden bei 30 bis 40°C nachgerührt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Wasser ausgefällt. Dieses wird abgesaugt, in 150 ml Methanol verrührt, erneut abgesaugt und getrocknet. Man erhält 17,3 g 3-(4-Methoxy-pyrazol-1-yl)-7-chlor-benzo-1,2,4-triazin-1-oxid vom Fp. 253 - 255°C (unter Zersetzung), das sind 62,3 % der Theorie. Die Verbindung lässt sich aus Dimethylformamid umlösen.

In entsprechender Weise werden die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel

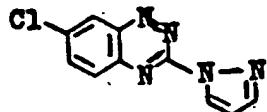


erhalten:

Beispiel Nr.	X <sub>m</sub>	Az	Fp (°C)
-----------------	----------------	----	---------

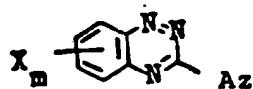
4	7-Cl		268-270 (Zers.)
5	7-Cl		172
6	6-Cl, 7-Cl		200
7	5-Cl, 7-Cl		210-211
8	5-Cl, 7-Cl		224-226
9	5-Cl, 7-Cl		144
10	5-Cl, 7-Cl		206
11	7-Br		160

Beispiel 12:  
(Reduktion)



24,8 g (0,1 Mol) 3-Pyrazol-1-yl-7-chlor-benzo-1,2,4-triazin-1-oxid werden in 150 ml Aethanol bei 25 bis 30°C in Gegenwart von Raney-Nickel unter einem Wasserstoffdruck von 50 bar bis zur Druckkonstanz hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Man erhält in praktisch quantitativer Ausbeute 3-Pyrazol-1-yl-7-chlor-benzo-1,2,4-triazin vom Fp. 188°C. Die Verbindung lässt sich aus Toluol umlösen.

In entsprechender Weise werden die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel



erhalten:

Beispiel Nr.	X <sub>m</sub>	Az	Fp (°C)
13	6-Cl		110
14	7-Cl		168

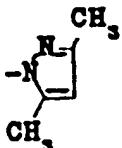
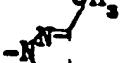
38

2802488

Beispiel  
Nr.X<sub>m</sub>

Az

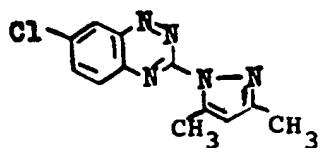
Fp (°C)

15	7-Cl		174
16	7-Cl		158
17	7-Cl		194
18	7-Cl		228,5-229,5
19	7-Cl		194 - 195
20	5-Cl, 7-Cl		>250
21	5-Cl, 7-Cl		176
22	5-Cl, 7-Cl		124

Beispiel Nr.	$x_m$	Az	$F_p (^\circ C)$
23	5-Cl, 7-Cl		184
24	5-Cl, 7-Cl		150
25	7-CF <sub>3</sub>		210
26	7-CF <sub>3</sub>		130
27	7-OCH <sub>3</sub>		174

Beispiel 15a:

(Verfahren b), andere Herst. als Beispiel 15)

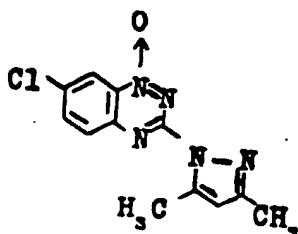


19,5 g (0,1 Mol) 3-Hydrazino-7-chloro-benzo-1,2,4-triazin und  
10 g (0,1 Mol) Acetylacetone werden in 125 ml Aethanol  
5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der nach Abdestillieren  
des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Wasch-

benzin umkristallisiert. Man erhält 22,3 g 3-(3,5-Dimethyl-pyrazol-1-yl)-7-chlor-benzo-1,2,4-triazin vom Fp. 174°C, das sind 86 % der Theorie.

Beispiel 28:

(Verfahren b))



21,2 g (0,1 Mol) 7-Chlor-3-hydrazino-benzo-1,2,4-triazin-1-oxid werden mit 10 g (0,1 Mol) Acetylacetone in 200 ml Aethanol 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Aethanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 20,2 g 3-(3,5-Dimethyl-pyrazol-1-yl)-7-chlor-benzo-1,2,4-triazin-1-oxid vom Fp. 198-200°C (aus Dimethylformamid), das sind 73 % der Theorie.

Vorprodukte:

**3-Hydrazino-benzo-1,2,4-triazin-1-oxide (Vorstufe A)**

In eine Mischung aus 200 g (4 Mol) Hydrazinhydrat und 1,2 ltr. Dioxan trägt man bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb 1 Stunde portionsweise 1 Mol eines 3-Chlor-benzo-1,2,4-triazin-1-oxids ein. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion röhrt man das Gemisch noch 3 Stunden bei 50 bis 60°C nach. Nach Abkühlen auf 15 bis 20°C wird

das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt, mit wenig Dioxan, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Eine weitere Menge des Reaktionsproduktes kann durch Einengen der Dioxanlösung oder (weniger rein) durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden.

Auf diese Weise erhält man in Ausbeuten über 85 % die folgenden 3-Hydrazino-benzo-1,2,4-triazin-1-oxide:

6-Chlor-3-hydrazino-benzotriazin-1-oxid	Fp. 178-180°C
7-Chlor-3-hydrazino-benzotriazin-1-oxid	Fp. 198-200°C (aus Dimethylformamid)
5,7-Dichlor-3-hydrazino-benzotriazin-1-oxid	Fp. 210°C
6,7-Dichlor-3-hydrazino-benzotriazin-1-oxid	Fp. 205°C (aus Glykolmonomethyläther)
7-Brom-3-hydrazino-benzotriazin-1-oxid	Fp. 217°C
7-Trifluormethyl-3-hydrazino-benzotriazin-1-oxid	Fp. 164-166°C
7-Methoxy-3-hydrazino-benzotriazin-1-oxid	Fp. 170-172°C

### 3-Hydrazino-benzo-1,2,4-triazine (Vorstufe B)

In die Mischung aus 17,1 g (0,3 Mol) Natriumhydrogensulfid in 80 ml Wasser und 250 ml Dioxan trägt man bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise 0,1 Mol eines 3-Hydrazino-benzo-1,2,4-triazin-1-oxids (Vorstufe A) ein. Das Gemisch wird 1 Stunde bei Raumtemperatur und noch 3 Stunden bei 50°C nachgerührt. Dann destilliert man das Dioxan in Vakuum ab

und verröhrt den Rückstand mit 200 ml Wasser. Das dabei unlösliche Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Kleine Mengen an gleichzeitig ausgefallenem Schwefel können durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff entfernt werden.

Auf diese Weise erhält man z.B.:

7-Chlor-3-hydrazino-benzo-1,2,4-triazin

Fp. 190-192°C  
(aus Dimethylformamid)

in 72 % Ausbeute

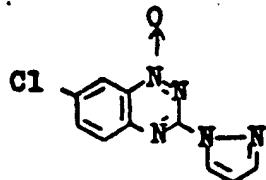
5,7-Dichlor-3-hydrazino-benzo-1,2,4-triazin Fp. 236-238°C

(Butanol)

in 67 % Ausbeute

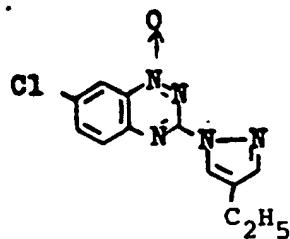
Beispiel 29:

(Verfahren b))



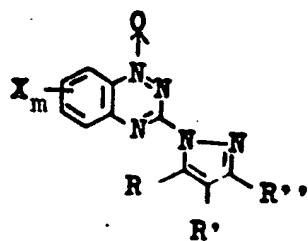
21,2 g (0,1 Mol) 7-Chlor-3-hydrazino-benzo-1,2,4-triazin-1-oxid werden mit 20 g (0,12 Mol) 1,1,3,3-Tetramethoxypropan in 160 ml Aethanol unter Zusatz von 10 ml konz. Salzsäure während 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt dann auf Raumtemperatur ab, saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Aethanol und trocknet. Man erhält 18 g 3-Pyrazol-1-yl-7-chlor-benzo-1,2,4-triazin-1-oxid vom Fp. 210°C (aus Butanol umgelöst).

Beispiel 30:  
(Verfahren b))



Zur Mischung aus 21,15 g (0,1 Mol) 3-Hydrazino-7-chlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxid, 30 ml Methanol und 125 ml (0,25 Mol) 2n-Salzsäure gibt man bei 60°C 15,24 g (0,12 Mol) 2-Aethyl-3-dimethylamino-acrolein, wobei die Temperatur auf 68°C ansteigt. Das Gemisch wird während 8 Stunden bei 60°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und abgesaugt. Der Filterkuchen wird mit Wasser und Methanol gewaschen und bei 110°C getrocknet. Man erhält 13 g 3-(4-Aethyl-pyrazol-1-yl)-7-chlor-benzo-1,2,4-triazin-1-oxid vom Fp. 228,5 bis 230° (aus Toluol umgelöst), das sind 47,2 % der Theorie.

In entsprechender Weise werden die Verbindungen der allgemeinen Formel



erhalten:

Beispiel Nr.	Reaktionskomponente	X <sub>m</sub>	R	R'	R"	Fp (°C)
A 31	1,1,3,3-Tetramethoxypropan	6-Cl	H	H	H	200
18 32	4,4-Dimethoxy-butan-(2)	7-Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	112
611 33	Äthoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester	7-Cl	NH <sub>2</sub>	CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	269-274 (unter Zers.)
34	3-Methyl-pentandion-(2,4)	7-Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	228-231
35	2-Isopropoxy-3-dimethylamino-acrolein	7-Cl	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	195-196
36	1,1,3,3-Tetramethoxypropan	5-Cl, 7-Cl	H	H	H	160
37	4,4-Dimethoxy-butan-(2)	5-Cl, 7-Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	170
38	Acetylacetone	5-Cl, 7-Cl	H	H	H	174
39	3-Methyl-pentandion-(2,4)	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	198-202
40	2-Aethyl-3-dimethylamino-acrolein	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
41	1,1,3,3-Tetramethoxypropan	5-Cl, 7-Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
42	1,1,3,3-Tetramethoxypropan	7-Br	H	H	H	220
43	1,1,3,3-Tetramethoxypropan	7-CF <sub>3</sub>	H	H	H	230
		7-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	168

2802488

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**